



① 日本国特許庁

公開特許公報

BEST AVAILABLE COPY

特 許 願 (01)

(2,000円)

昭和 48 年 8 月 28 日

特許庁長官 齋藤 英雄 殿

1 発明の名称

ジクロロペンタジエン
オレフィンの重合方法

2 発明者

住 所 神奈川県横浜市片瀬山ノ目ノ路2号
氏 名 ヤマダ カズ オ
山 口 和 夫

(ほか 4 名)

3 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
氏 名 (596) 三菱化成工業株式会社
代表取締役 篠 島 秀 雄

4 代理人 〒100

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱化成工業株式会社内
氏 名 (588) 弁護士 木 邑 林

(ほか 2 名)

5 添付書類の目録

(1) 明細書 1 通 (2) 委任状 1 通 (3) 願書副本 1 通

① 特開昭 50 - 45078

④ 公開日 昭 50. (1975) 4. 22

② 特願昭 48 - 96411

② 出願日 昭 48. (1973) 8. 28

審査請求 未請求 (全 4 頁)

庁内整理番号 7215 45

6556 45 7215 45

7188 45

⑤ 日本分類

26(b)B11

26(b)C111

26(b)A272.114

26(b)A102

⑤ Int. Cl²

C08F 10/00

C08F 2/38

C08F 4/62

C08F 4/02

明 細 書

1 発明の名称 オレフィンの重合方法

2 特許請求の範囲

シリカ、アルミナ又はシリカーアルミン
なる担体上に酸化クロムを担持せしめたものと
有機アルミニウム化合物とからなる触媒の存在
下、炭化水素希釈剤中でオレフィンを重合する
際に、第 3 成分としてシクロペンタジエンを存
在させることを特徴とするオレフィンの重合方
法

3 発明の詳細な説明

本発明はオレフィン重合体の製造方法に関す
るものである。更に詳しくは本発明は、得られ
る重合体の平均分子量の制御が容易なオレフィ
ン重合体の製造方法に関するものである。

従来、オレフィン、特にエチレンの重合触媒
として遷移金属化合物を、シリカ、アルミナ、
シリカーアルミナ、ジルコニア、トリア等の担
体に担持させたものを使用することは良く知ら
れている。しかし、これらの触媒を使用する

れる重合体の平均分子量は重合温度
に依存し、特に平均分子量 5 ~ 10 万の
に達した重合体は、一般に 100 ~ 200
の重合温度で得られることも知られている。
一方、オレフィンを低温たとえば 100℃ 以
下の温度で、生成する重合体が希釈剤中に固体
として析出するような条件下で重合する方法は、
重合体の析出工程を省略し得る点、工業的に有
利であるが、上記の触媒を使用して、低温度で
重合する場合には、得られる重合体の平均分子
量の調節は困難であり、析出工程の省略に必要
な触媒分離工程の省略を可能にする様な高い触
媒活性を得ることはむづかしい。

一方、これらの触媒を低温においても触媒に
改良すべく担体に担持された酸化クロム触媒と
トリアルキルアルミニウムとを組合せた触媒も
知られている。しかし、これらの触媒を使用し
た重合方法では、高い触媒活性を得ることは可
能であるが、得られる重合体の平均分子量の調
節は困難であり、また、密度 0.940 ~ 0.955

4/100の範囲のポリエチレンを与えるに過ぎない。

本発明者等は、上記触媒について種々検討を行なつた結果、担体に担持された酸化クロム触媒と有機アルミニウム化合物とからなる触媒系を使用し、更に重合系内に分子量調節剤としてある特定の化合物を存在させてオレフィンを重合する場合には、得られた重合体の平均分子量をきわめて容易に調節できることを見出し、本発明を達成した。

すなわち、本発明の目的は、低温重合において得られる重合体の平均分子量を任意に調節することができる工業的に有利なオレフィンの重合方法を提供することにある。

この目的は、シリカ、アルミナ又はシリカ-アルミナからなる担体上に酸化クロムを担持せしめたものと有機アルミニウム化合物とからなる触媒の存在下、炭化水素希釈剤中でオレフィンを重合する際に、第3成分としてシクロペンタジエンを存在させることによつて容易に達成

することができる。

本発明を更に詳細に説明するに、触媒として使用される酸化クロムを担持させる担体シリカ、アルミナ又はシリカ-アルミナとしては、一般の市販品が使用されるが、高い重合活性を与える点から特に微粉のものが好ましく、この意味で富士デヴィソン社のサイロイド、デクツサ社のエアロジル等で代表される微粉シリカが好適である。

これらの担体に酸化クロムを担持させるには、適当なクロム化合物を、例えば含浸、蒸留、昇華等の種々の方法によつて担持させ、その後焼成する方法が採用される。適当なクロム化合物としては、クロムの酸化物、ハロゲン化物、オキシハロゲン化合物、磷酸塩、硫酸塩、砒酸塩、アルコラート、有機化合物等がある。これらのうち、特に好ましいクロム化合物は、三酸化クロム、ニブチルクロメート等である。これらのクロム化合物を、前記担体に担持させた後、煅焼することによつて活性化を行なう。

この煅焼活性化は、一般には酸素又は酸素含有ガスの存在下で行なわれるが、不活性ガスの存在下、あるいは減圧下で行なうことも可能である。また煅焼温度は、通常300～1200℃、好ましくは400～1100℃の温度範囲で、数分～数十時間、好ましくは1～10時間行なわれる。

一方、有機アルミニウム化合物としては種々のものが使用される。例えば、一般式 AlR'_nX_{3-n} 、 $R_3'SiOAlR'_2$ 又は $R_2'AlOR''$ (式中、 R' 、 R'' および R''' はそれぞれ相互に異なつていてもよい炭素数1～4の炭化水素基を示し、 n は1～3の数を示す。) で表わされる有機アルミニウム化合物が挙げられる。

これら式中の炭化水素基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソブチル、ヘキシル、2-メチルペンチル、オクチル、デシル、ドデシル等のアルキル基：例えばシクロヘキシル、シクロヘキシルメチル等のアリサイクリック基：例えばフェニル、ナフチル等のアリール

基：例えばベンジル等のアラルキル基を有するものが挙げられる。ハロゲン原子としては塩素、臭素、イオ素等がある。上記化合物としては、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ペンタメチルシロキシアラン、ペンタエチルシロキシアラン、ペンタブチルシロキシアラン、ペンタヘキシルシロキシアランおよびペンタオクチルシロキシアラン、メトオキシジエチルアルミニウム、エトオキシジエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムフェノラート、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、メチルアルミニウムセスキクロライドが挙げられるが、一般式 AlR_3 (R ：炭素数1～4のアルキル基) で表わされるトリアルキルアルミニウムが特に好適である。

本発明は、前記のようにして調製された酸化

クロム成分(以下単に「触媒成分(a)」という)と有機アルミニウム化合物(以下単に「触媒成分(b)」という)とからなる触媒を使用してオレフィンを重合する際に、第3成分としてシクロペンタジエンを存在させることを骨子とするものであり、重合系にこのような化合物を存在させることによつて、生成重合体の平均分子量を低下させることができたものである。

本発明において、重合は一般に炭化水素希釈剤中に行なうが炭化水素希釈剤としては、例えばイソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサンのような脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素が使用され、このうち脂肪族炭化水素及び脂環族炭化水素が特に好ましい。

また、本発明方法において重合に用いられるオレフィンとしては、エチレンおよびエチレンと少量の他の α -オレフィンとの混合物が好適である。

60~150℃の範囲から選ばれ、重合圧力は、通常大気圧~200気圧、好ましくは大気圧~50気圧の範囲内から選ばれる。

本発明方法においては、重合時に上述の分子重量調節剤の他に、水素を存在させることによつて、さらに分子重量調節効果を高めることができる。この際の水素の使用量は、重合条件や所望のオレフィン重合体の分子量及び上述の分子重量調節剤の使用量等に応じて、任意に選択することができる。

以上詳細に説明したように、本発明方法は、重合系内に分子重量調節剤として、シクロペンタジエンを存在させることによつて、比較的低温の場合でも平均分子量を容易に制御することができ、市販に適した平均分子量を持ち、且密度が0.960g/cm³以上の重合体を工業的に製造し得るものである。

次に、本発明の実施の態様を実施例によつて詳細に説明するが、本発明はその要旨をこえない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

重合反応は、酸素、水などが実質的に存在しない系内に触媒、炭化水素希釈剤、シクロペンタジエンおよびオレフィンを任意の順序に供給し、所定の温度及び圧力に保持することにより実施される。触媒は、前記触媒成分(a)及び触媒成分(b)を予め混合してのち系内に導入してもよいが、両成分を別個に系内に導入し、系内で触媒を形成させてもよい。

また、シクロペンタジエンは、直接重合系内に導入してもよいが、予め炭化水素希釈剤と混合して重合系内に導入してもよい。

触媒成分(a)と触媒成分(b)の使用割合は、通常アルミニウム/クロムの原子比で0.1~500の範囲内で使用されるが、工業的には1~10の範囲が特に好ましい。また第3成分であるシクロペンタジエンと触媒成分(b)の使用割合は、通常シクロペンタジエン/触媒成分(b)のモル比で0.01~10の範囲内で使用されるが、工業的には0.05~1の範囲が特に好ましい。

重合温度は、通常0~250℃、好ましくは

い。

実施例1

微粉シリカ(富士デグイソン社製MS10-952)10gを三酸化クロム0.2gを溶解した水溶液40mlに含浸し、生じたスラリーを120℃にて乾燥する。その後800℃で乾燥空気流通下で1時間活性化し、クロムを約1重量%含有する触媒成分(a)を調製する。

内容積1ℓの電磁攪拌式オートクレーブを窒素置換後、脱水、脱酸素したn-ヘキサン500ml、トリエチルアルミニウム0.04mmol、シクロペンタジエン0.01mmolを導入し、80℃に昇温し、上記触媒成分(a)50mgを供給する。次に分圧13Kg/cm²の水素及び分圧10Kg/cm²のエチレンを導入した。重合温度を80℃に保ちつつエチレンを補い、1時間恒圧重合を行い、平均分子量5.1万、密度0.969g/cm³の白色粉末状ポリエチレン79gを得た。

比較例1

実施例1においてシクロペンタジエンの導入

を省いた他は、実施例 1 と同様にしてエチレンの重合を行なった。その結果、平均分子量 14.5 万、密度 0.954 g/cm³ のポリエチレン 1.25 g を得た。

実施例 2

実施例 1 において、水素分圧を変えた他は実施例 1 と同様にしてエチレンの重合を行ない、第 1 表に示すような結果を得た。

第 1 表

エチレン分圧 (Kg/cm ²)	水素分圧 (Kg/cm ²)	平均分子量 (万)	密 度 (g/cm ³)
10	13	5.1	0.969
10	6	6.5	0.966
10	2	7.6	0.965
10	1	8.2	0.965

第 3 表

シクロペンタジエン量 (mmol)	シクロペンタジエン/ トリエチルアルミニウム (モル比)	重合体収量 (g)	平均分子量 (万)
0 (比較例 1)	0	125	14.5
0.004	0.10	103	7.0
0.01 (実施例 1)	0.25	79	5.1
0.02	0.50	39	4.3

実施例 4

実施例 1 において、分圧 3 Kg/cm² 相当のプロピレンの存在下、実施例 1 と同様にして重合を行ない、炭素数 1000 ケ当り側鎖メチル基を 11 ケ含有するエチレン-プロピレン共重合体 7.1 g を得た。

出 願 人 三菱化成工業株式会社

代 理 人 弁理士 木 邑 林

(ほか 2 名)

比較例 2

実施例 1 において、シクロペンタジエンの導入を省いて水素分圧を変えた他は実施例 1 と同様にしてエチレンの重合を行ない、第 2 表に示すような結果を得た。

第 2 表

エチレン分圧 (Kg/cm ²)	水素分圧 (Kg/cm ²)	平均分子量 (万)	密 度 (g/cm ³)
10	13	14.5	0.955
10	6	20	0.953
10	2	26	—

実施例 3

実施例 1 において、シクロペンタジエンの供給量を変えた他は、実施例 1 と同様にしてエチレンの重合を行ない、第 3 表に示すような結果を得た。

6 前記以外の代理人及び発明者

(1) 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱化成工業株式会社内
氏 名 (6806) 弁 理 士 長 谷 川 一

住 所 全 上
氏 名 (7060) 弁 理 士 横 倉 康 男

(2) 発 明 者

住 所 サガミラウシヤカエテロウ
神奈川県相模原市栄町 4 番地の 9
氏 名 カ ノウ ナツ キ
加 納 夏 樹

住 所 田コヤマ ミトリ
神奈川県横浜市緑区つつじが丘 3 番地
氏 名 ハス オ マサ ヨシ
蓮 尾 雅 好

住 所 セタガヤ ソシヤ
東京都世田谷区祖師谷 4 丁目 18 番 24 号
氏 名 コ シマ カズ ヒサ
小 島 和 久

住 所 ガフサキ タカフ チトセンマサ
神奈川県川崎市高津区千年新町 2 番地の 6
氏 名 キタ ノ ヒサシ
北 田 寿